

PAT-NO: JP403208304A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03208304 A

TITLE: ZINC OXIDE VARISTOR AND MANUFACTURE THEREOF, AND
CRYSTALLIZED GLASS COMPOSITION FOR COATING

PUBN-DATE: September 11, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KATSUMATA, MASAOKI

KATSUKI, NOBUHARU

INT-CL (IPC): H01C007/10, C03C010/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a high reliability zinc oxide varistor by providing a crystallized glass side high resistance layer taking PbO as a chief ingredient including a specific amount of MoO₃ on the side surface of a sintered product taking zinc oxide as a chief ingredient.

CONSTITUTION: There is provided on the side surface of a sintered product 1 including zinc oxide as a chief ingredient a crystallized glass side high resistance layer 3 taking PbO as a chief ingredient including molybdenum oxide of 0.1-10.0% by weight reduced in the form of MoO₃. Hereby, the crystallized glass taking PbO as a chief ingredient is promoted in its crystallization with the addition of MoO₃ and improved in the strength of a coated film with the addition of SiO₂, an is excellent in an electrostatic breakdown characteristic because of its good contact property with a sintered product and is limited to the minimum in its deterioration of voltage nonlinearity upon its being sintered because of its high insulator. Thus, an excellent charging life time characteristic, high reliability zinc oxide varistor can be provided.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: There is provided on the side surface of a sintered product 1 including zinc oxide as a chief ingredient a crystallized glass side high resistance layer 3 taking PbO as a chief ingredient including molybdenum oxide of 0.1-10.0% by weight reduced in the form of MoO₃. Hereby, the crystallized glass taking PbO as a chief ingredient is promoted in its crystallization with the addition of MoO₃ and improved in the strength of a coated film with the addition of SiO₂, an is excellent in an

electrostatic breakdown characteristic because of its good contact property with a sintered product and is limited to the minimum in its deterioration of voltage nonlinearity upon its being sintered because of its high insulator. Thus, an excellent charging life time characteristic, high reliability zinc oxide varistor can be provided.

Title of Patent Publication - TTL (1):

ZINC OXIDE VARISTOR AND MANUFACTURE THEREOF, AND CRYSTALLIZED GLASS COMPOSITION FOR COATING

⑫ 公開特許公報(A) 平3-208304

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月11日

H 01 C 7/10
C 03 C 10/006835-5E
6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑭ 発明の名称 酸化亜鉛バリスタおよびその製造方法および被覆用結晶化ガラス組成物

⑰ 特 願 平2-3037

⑱ 出 願 平2(1990)1月10日

⑲ 発 明 者 勝 又 雅 昭 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 香 月 暢 晴 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1、発明の名称

酸化亜鉛バリスタおよびその製造方法および被覆用結晶化ガラス組成物

2、特許請求の範囲

- (1) 酸化亜鉛を主成分とし、焼結体自身がバリスタ特性を有する焼結体の側面に少なくとも酸化モリブデンを MoO_3 の形に換算して0.1～10.0重量%含む PbO を主成分とする結晶化ガラスからなる側面高抵抗層を有する酸化亜鉛バリスタ。
- (2) 側面高抵抗層が $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 系結晶化ガラスからなる請求項1記載の酸化亜鉛バリスタ。
- (3) 側面高抵抗層が $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ 系結晶化ガラスからなる請求項1記載の酸化亜鉛バリスタ。
- (4) 酸化亜鉛を主成分とし、焼結体自身がバリスタ特性を有する焼結体の側面に、少なくとも MoO_3 を0.1～10.0重量%含む PbO を

主成分とする結晶化ガラスと有機物からなるガラスペーストを10.0～150.0mg/cm²塗布し、450℃～650℃の温度範囲にて焼付処理する酸化亜鉛バリスタの製造方法。

- (5) 結晶化ガラスの線膨張係数が $65\sim90\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である請求項4記載の酸化亜鉛バリスタの製造方法。
- (6) PbO 50.0～75.0重量%、 ZnO 10.0～30.0重量%、 B_2O_3 5.0～15.0重量%、 SiO_2 0～15.0重量%、 MoO_3 0.1～10.0重量%からなる被覆用結晶化ガラス組成物。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は主として電力分野に用いられる酸化亜鉛バリスタおよびその製造方法と、サーミスタ、バリスタなどの酸化物セラミックの被覆に用いられる結晶化ガラス組成物に関するものである。

従来の技術

 ZnO を主成分とし、 Bi_2O_3 、 CoO 、 Sb_2O_3 、

Cr_2O_3 , MnO_2 を始めとする数種の金属酸化物を副成分とする酸化亜鉛バリスタは、大きなサージ耐量と優れた電圧非直線性を有し、近年ギャブレシアレスタ用の素子として従来のシリコンカーバイドバリスタにとって代わって広く利用されていることは周知の通りである。

従来より、酸化亜鉛バリスタの製造方法として、例えば特開昭62-101002号公報などが開示されているが、前記先行例の内容は以下の通りである。まず、主成分の ZnO に、 Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , MnO_2 などの金属酸化物をそれぞれ0.01~6.0モル%添加した原料粉を混合、造粒し、この造粒粉を円柱状に加圧、成形し、電気炉で1200℃、6時間焼成する。次に、得られた焼結体の側面に、 PbO を60重量%含有する PbO 系ガラスフリットを80重量%と、長石を20重量%と、有機バインダーとからなるガラスペーストを、スクリーン印刷機で5~500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 塗布したのち焼付処理を行う。このようにして得られた素子の両端面を平面研磨

し、アルミニウムのメタリコン電極を形成し酸化亜鉛バリスタを得るものである。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、前記従来の製造方法による酸化亜鉛バリスタはスクリーン印刷法を用いるため、側面ガラス層の厚みが均一に形成され、放電耐量特性のパラッキが小さいという長所を持つものの、 PbO 系ガラスフリットと長石のコンポジットガラスであるため、放電耐量特性が低く、またガラス焼付処理時に電圧非直線性が低下し、漏電寿命特性も悪化するという欠点を有していた。

本発明は前記従来の課題を解決するもので、高信頼性の酸化亜鉛バリスタおよびその製造方法、さらにはバリスタやサーミスタの被覆に用いられる被覆用結晶化ガラス組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

本発明では前記従来の課題を解決するため、 ZnO を主成分とする焼結体の側面に、少なくとも MoO_3 を0.1~10.0重量%含む PbO を

主成分とする結晶化ガラスからなる側面高抵抗層を有する構成としたものである。また、前記焼結体の側面に少なくとも MoO_3 を0.1~10.0重量%含む PbO を主成分とする結晶化ガラスと有機バインダーとからなるガラスペーストを10.0~150.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 塗布し、450℃~650℃の温度範囲にて焼付処理し、側面高抵抗層を形成するものである。

さらに、側面高抵抗層用の、少なくとも MoO_3 を0.1~10.0重量%含む $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ 系の酸化物セラミックス被覆用の結晶化ガラス組成物を提供するものである。

作用

本発明によれば、 PbO -長石系コンポジットガラスに比べ、 PbO を主成分とする結晶化ガラスは、 MoO_3 の添加により結晶化が促進され、 SiO_2 の添加により被覆膜の強度が向上し、焼結体との密着性もよいため放電耐量特性に優れ、さらに絶縁性も高いため焼付処理時の電圧非直線性

の低下を最小限に抑えることが可能となり、漏電寿命特性にも優れた高信頼性の酸化亜鉛バリスタを得ることができる。

実施例

以下、本発明の酸化亜鉛バリスタおよびその製造方法、さらには被覆用結晶化ガラス組成物について実施例に基づき詳細に説明する。

まず、 ZnO の粉末に合計量に対し、 Bi_2O_3 0.5モル%、 Co_2O_3 0.5モル%、 MnO_2 0.5モル%、 Sb_2O_3 1.0モル%、 Cr_2O_3 0.5モル%、 NiO 0.5モル%、 SiO_2 0.5モル%を加え、純水、バインダー、分散剤とともに例えばボールミルにて十分に混合、粉碎したのち、スプレードライヤーにて乾燥、造粒して原料粉を得た。この原料粉を直径4.0mm、厚さ3.0mmの大きさに圧縮成形し、500℃以上の温度条件にて脱脂処理した。そののち、1100℃~1250℃の温度範囲で焼成し、焼結体を得た。

一方、被覆用結晶化ガラスは、 PbO 、 ZnO 、

B₂O₃、SiO₂、MoO₃を所定量秤量し、例えばボールミルにて混合、粉碎したのち、白金ルツボにて1000℃～1200℃の温度条件で溶融し、急冷してガラス化させた。このガラスを粗粉碎したのち、ボールミルにて微粉碎しガラスフリットを得た。なお、比較検討用試料としてPbO 70.0重量%、ZnO 25.0重量%、B₂O₃ 5.0重量%からなるガラスフリット80.0重量%と長石（長石はKAlSi₃O₈、NaAlSi₃O₈、CaAl₂Si₂O₈の固溶体）20.0重量%からなるコンボジットガラスを同様の工程で作成した。以上のように作成したガラスフリットの、組成およびガラス転移点（Tg）、線膨張係数（α）を下記の第1表に示した。

（以下 余 白）

ガラス名	組成（重量%）					Tg（℃）	α（10 ⁻⁷ /℃）	結晶性
	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	MoO ₃			
G1・	40	25	5	10	20	349	61	○
G2	50	25	5	10	10	355	75	○
G3	75	10	5	5	5	336	88	○
G4・	85	10	5	0	0	315	96	×
G5・	55	40	5	0	0	350	60	○
G6	55	30	10	0	5	355	67	○
G7	70	5	15	5	5	366	75	△
G8・	70	0	20	5	5	375	87	×
G9	67.5	20	10	0	2.5	378	79	○
G10	67.4	20	10	0.1	2.5	382	80	○
G11	62.5	20	10	5	2.5	388	75	○
G12	57.5	20	10	10	2.5	400	73	○
G13・	47.5	20	10	20	2.5	405	68	○
G14・	59.99	20	10	10	0.01	395	70	○
G15	59.9	20	10	10	0.1	398	69	○
G16	55	20	10	10	5	404	72	○
G17	50	20	10	10	10	405	68	○
G18・	45	20	10	10	15	410	62	○

*は比較検討例で本発明の請求範囲外である。

第1表よりPbOの添加量が多い場合、線膨張係数（α）が高くなり、ZnOの添加量が多い場合、ガラス転移点（Tg）が低くなり結晶化しやすくなる。また、B₂O₃の添加量が少ない場合、ガラス転移点が高くなり、添加量が15.0重量%を超えた場合には結晶化しにくくなる。さらに、SiO₂の添加量が多くなるに従いガラス転移点は高くなる傾向があり、線膨張係数は低くなる傾向がある。そして、MoO₃の添加量が増加するに従いガラスの結晶化が進行した。また、PbO、B₂O₃が少ない系ではポーラスなガラスとなりやすかった。

次に、このガラスフリット85重量%と、有機バインダー（エチルセルロース、ブチルカルビトールアセテートの混合物）15重量%を、例えば三本ロールミルにて充分に混合し被覆用ガラスペーストを得た。この被覆用ガラスペーストを、例えば曲面スクリーン印刷機にて125～250メッシュのスクリーンを用いて前記焼結体の側面に印刷した。ここで、被覆用ガラスペーストの塗

布量は、ペーストを塗布したのち、150℃で30分間乾燥して焼結体の重量差から求めた。また、塗布量は被覆用ガラスペーストに有機バインダー、酢酸n-ブチルを添加して調整した。そののち、350℃～700℃の温度条件にて被覆用ガラスペーストの焼付処理を行い、焼結体に側面高抵抗層を形成した。次いで、この焼結体の両端面を平面研磨し、アルミニウムのメタリコン電極を形成し酸化亜鉛バリスタを得た。

第1図に、以上のようにして得られた本発明による酸化亜鉛バリスタの断面図を示す。第1図において、1は酸化亜鉛を主成分とする焼結体、2は焼結体1の両端面に形成された電極、3は焼結体1の側面に結晶化ガラスを焼付処理して得られた側面高抵抗層である。

次に、下記の第2表に、第1表の被覆用ガラスを用いて作製した酸化亜鉛バリスタの外観、V_{10mA}/V_{10mA}、放電耐量特性および漏電寿命特性を示す。この時、被覆用ガラスペーストの塗布量は、50mg/cm²となるようペーストの粘度をコントロー

ルした。また、焼付処理条件は550℃、1時間である。ここで、試料数は各ロットn=5個である。また、 V_{1mA} 、 V_{10mA} は直流定電流電源を用いて測定した。そして、放電耐量特性は4/10 μ Sの衝撃電流を5分間隔で同一方向に2回ずつ印加し、40kAよりステップアップした。さらに、裸電寿命特性は周囲温度130℃、裸電率95% (AC、ピーク値)の条件で行い、漏れ電流が5mA (ピーク値)に至るまでの時間を測定した。

(以下余白)

ガラス 名称	外 観	V_{10mA}/V_{1mA}	裸電寿命 (時間)	放電耐量特性				
				40kA	50kA	60kA	70kA	80kA
G1・	剥離	1.16	352	×	—	—	—	—
G2	良好	1.17	450	○	○	○	×	—
G3	良好	1.23	381	○	○	△	×	—
G4・	クラック	1.55	15	×	—	—	—	—
G5・	一部剥離	1.31	181	△	—	—	—	—
G6	良好	1.20	319	○	○	○	△	×
G7	良好	1.19	485	○	○	×	—	—
G8・	一部クラック	1.31	238	×	—	—	—	—
G9	良好	1.29	256	○	—	—	—	—
G10	良好	1.28	363	○	○	△	×	—
G11	良好	1.23	472	○	○	○	×	—
G12	良好	1.20	550	○	○	×	—	—
G13・	ポーラス	1.18	316	×	—	—	—	—
G14・	良好	1.34	230	△	×	—	—	—
G15	良好	1.17	434	○	○	×	—	—
G16	良好	1.15	890	○	○	○	×	—
G17	良好	1.13	950	○	○	○	×	—
G18・	ポーラス	1.21	241	×	—	—	—	—
従来例	良好	1.26	153	○	△	×	—	—

*は比較検討例で本発明の請求範囲外である。

第2表から、被覆用ガラスの線膨張係数が $65 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より小さい場合 (G1, G5, G18 ガラス) はガラスが剥離しやすくなり、 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を超えた場合 (G4 ガラス) にはクラックが発生しやすくなることがわかる。これらクラックやガラス剥離が発生した試料は、側面高抵抗層の絶縁性が悪いため、放電耐量特性が低いと考えられる。また、被覆用ガラスの線膨張係数が 65×10^{-7} から $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であっても、結晶性の悪いガラス (G8 ガラス) についてはクラックが入りやすく、放電耐量特性も低い。これは、結晶性ガラスの方が非結晶性ガラスに比べ被覆膜の強度が高いためと考えられる。また、ZnOの添加は、酸化亜鉛バリスタの電気的諸特性、信頼性に大きな影響を及ぼさず、ガラスの物性中でもガラス転移点の低下に役立つ。また、先行文献例であるPbO-ZnO-B₂O₃、長石のコンポジットガラスを用いた場合、裸電寿命特性は実用的なレベルではあるが放電耐量特性が低いことがわかる。

次に、MoO₃の添加量について考察する。まず、MoO₃の添加量が0.1重量%以上の組成系においてはいずれの組成系であっても電圧非直線性が向上し、それにともない裸電寿命特性も向上する。これは、MoO₃を0.1重量%以上添加することにより、被覆膜の絶縁抵抗が高くなるためであると考えられる。一方、MoO₃の添加量が10.0重量%より高い場合、放電耐量特性が低い。これは、焼付処理時のガラスの流動性が悪いため、ポーラスになりやすいためであると考えられる。従って、酸化亜鉛バリスタの側面高抵抗層用のPbO-ZnO-B₂O₃-SiO₂-MoO₃系結晶化ガラスにおいて、少なくともMoO₃を0.1~10.0重量%含む組成系であることが必要条件である。

以上の結果より、被覆用結晶化ガラスの組成は、PbOが50.0~75.0重量%、ZnOが10.0~30.0重量%、B₂O₃が5.0~10.0重量%、SiO₂が0~15.0重量%、MoO₃が0.1~10.0重量%の範囲が最適であることが

わかる。また、酸化亜鉛バリスタの側面高抵抗層用としては、線膨張係数が $65 \sim 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが必要である。

次に、本発明例である第1表のG16ガラスを用いてガラスペーストの塗布量を検討した。この結果を下記の第3表に示した。ここで、ガラスペーストの塗布量は、 $1.0 \sim 300.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ でペーストの粘度および塗布回数でコントロールした。第3表より、塗布量が $10.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ より少ない場合、被覆膜の強度が低いため、また塗布量が $150.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ より多い場合には、ガラスが流れたり、ガラスにピンホールが発生しやすいため放電耐量特性が悪い。従って、ガラスペーストの塗布量は $10.0 \sim 150.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲が最適であることがわかる。

(以下余白)

次に、本発明例である第1表のG16ガラスを用いてガラスペーストの焼付処理条件を検討した。この結果を下記の第4表に示した。ここで、ガラスペーストの塗布量は $50.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ となるよう粘度をコントロールした。また、ガラスペーストの焼付処理は $350 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて保持時間を1時間とし空気中で行った。この結果、 450°C より低温で焼付処理を行った場合、ガラスペーストが十分に溶融しないため放電耐量特性が低く、 650°C より高温で焼付処理を行った場合、電圧比が著しく低下し課電寿命特性が悪化する。従って、ガラスペーストの焼付処理条件は $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が最適であることがわかる。

(以下余白)

試料No	塗布量 (mg/cm^2)	外観	V_{1mA}/V_{10mA}	課電寿命 (時間)	放電耐量特性			
					40kA	50kA	60kA	70kA 80kA
1・	1	良好	1.10	318	×	×	—	—
2・	5	良好	1.13	364	△	×	—	—
3	10	良好	1.14	913	○	○	○	×
4	50	良好	1.15	890	○	○	○	×
5	150	良好	1.20	592	○	○	○	×
6・	200	一部流れ	1.29	387	○	×	—	—
7・	300	流れ	1.30	311	×	—	—	—

*は比較検討例で本発明の請求範囲外である。

試料No	焼付温度 ($^{\circ}\text{C}$)	外観	V_{1mA}/V_{10mA}	課電寿命 (時間)	放電耐量特性			
					40kA	50kA	60kA	70kA 80kA
1・	350	未焼結	1.12	48	×	×	—	—
2・	400	ポーラス	1.13	52	×	—	—	—
3	450	良好	1.15	431	○	○	×	—
4	500	良好	1.15	980	○	○	○	×
5	600	良好	1.22	850	○	○	○	×
6	650	良好	1.32	452	○	○	×	—
7・	700	流れ	1.76	5	×	—	—	—

*は比較検討例で本発明の請求範囲外である。

なお、本実施例では $PbO-ZnO-B_2O_3-MoO_3$ 、 $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2-MoO_3$ の4および5成分系の被覆用結晶化ガラスについて述べたが、第6成分として、さらにガラスの結晶化を促進する微量添加物、例えば Al_2O_3 、 SnO_2 などを添加しても本発明の効果に変わりはない。また、ガラス転移点を低下させる物質として前記実施例では ZnO を用いたが、これはその他の物質で置き換えることもできるのはもちろんである。さらに、本実施例では、酸化物セラミックの代表例として酸化亜鉛バリスタに本発明の $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2-MoO_3$ 系の被覆用結晶化ガラスを用いたが、チタン酸ストロンチウム系のバリスタ、チタン酸バリウム系のコンデンサや正特性サーミスタ、金属酸化物系の負特性サーミスタなど、いずれの酸化物セラミックにも全く同様に適用できるものである。

発明の効果

以上のように本発明によれば、酸化亜鉛を主成

分とする焼結体の側面に少なくとも MoO_3 を0.1～10.0重量%含む $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2-MoO_3$ 系の酸化物セラミック被覆用の結晶化ガラスを450～650℃の温度条件で焼付処理することにより、放電耐量特性、瞬電寿命特性の優れた酸化亜鉛バリスタを得ることができる。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法ならびに本発明の被覆用結晶化ガラスを適用した一実施例による酸化亜鉛バリスタの断面図である。

1…焼結体、2…電極、3…側面高抵抗層。

代理人の氏名 井理士 栗野重孝 ほか1名

第1図

1…焼結体
2…電極
3…側面高抵抗層

